

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3606949 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 06 949.3
㉑ Anmeldetag: 4. 3. 86
㉒ Offenlegungstag: 10. 9. 87

⑤ Int. Cl. 4:
C07 D 215/48

C 07 D 401/06
C 07 D 413/06
C 07 D 413/04
C 07 D 417/06
C 07 D 405/06
C 07 D 498/04
A 01 N 43/42
A 01 N 43/76
A 01 N 43/78
A 01 N 43/90
A 01 N 43/82

Behördensigntur

DE 3606949 A1

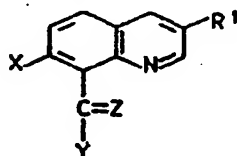
⑥ // (C07D 498/04,261:04,307:04)(C07D 498/04,261:04,309:02)C07D 261/04,249/08,271/06,261/20,277/04

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Hagen, Helmut, Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Eichenauer, Ulrich, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Plath,
Peter, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Meyer, Norbert,
Dr., 6802 Ladenburg, DE; Wuerzer, Bruno, Dr., 6701
Otterstadt, DE

⑤4 Chinolinderivate und ihre Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum

Chinolinderivate der Formel



(I),

In der R¹, X, Y und Z jeweils die in der Beschreibung genann-
te Bedeutung besitzen, Herbizide, die diese Verbindungen
als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämp-
fung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

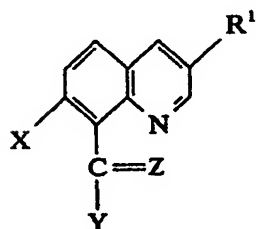
DE 3606949 A1

EXPRESS MAIL NO.: EV011027018US

BUNDESDRUCKEREI 07. 87 708 837/106

12/90

1. Chinolinderivate der Formel I



(I)

in der

R¹ Halogen oder C₁–C₄-Alkyl,

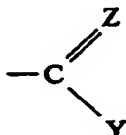
X Halogen,

Z Sauerstoff, Hydroxyimino, C₁–C₄-Alkoxyimino oder einen Hydrazonorest, der durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxycarbonyl, Arylsulfonyl, 1,3-Oxazol-2-yl oder 1,3-Thiazol-2-yl substituiert ist, wobei die letztgenannten heterocyclischen Reste wiederum durch C₁–C₃-Alkyl, C₂–C₄-Hydroxylalkyl oder Hydroxyl substituiert sind, und

Y für den Fall, daß Z die Bedeutung von Sauerstoff besitzt, den Rest –NR²R³, in dem R² für Wasserstoff und R³ für C₁–C₄-Hydroxyalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₂–C₄-Alkenyl, das durch –C≡N oder C₁–C₄-Alkoxycarbonyl substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, 1,3-Oxazol-2-yl oder 1,3-Thiazol-2-yl steht, oder in dem R² und R³ zusammen für C₁–C₄-Alkyliden stehen, das durch C₁–C₄-Dialkylamino, Hydroxyamino oder C₁–C₄-Alkoxyamino substituiert ist; einen Hydrazinorest, der gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkoxycarbonyl, C₁–C₄-Acyl, C₂–C₆-Alkyliden, Thiocarbamoyl, C₁–C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkoxycarbonyl substituiert ist; oder C₃–C₈-Cycloalkenyl, das durch C₁–C₄-Dialkylamino oder C₄–C₆-Alkylidenimino substituiert ist,

für den Fall, daß Z die Bedeutung von C₁–C₄-Alkoxyimino oder des oben genannten substituierten Hydrazonorests besitzt, Wasserstoff oder Halogen,

für den Fall, daß Z die Bedeutung von Hydroxyimino besitzt, Halogen, Amino, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio, das durch Carboxyl oder C₁–C₄-Alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeuten, oder in der die Gruppe



für den Rest –C≡N⁺–O⁻ oder einen fünfgliedrigen Heterocyclus steht, der neben einem Stickstoffatom noch ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel sowie eine oder zwei Doppelbindungen aufweist, und der gegebenenfalls substituiert und/oder durch weitere Carbo- oder Heterocyclen anneliert und über ein Kohlenstoffatom an den Chinolinring gebunden ist.

2. Herbizid, enthaltend ein Chinolinderivat der Formel I gemäß Anspruch 1.

3. Herbizid, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Chinolinderivat der Formel I gemäß Anspruch 1.

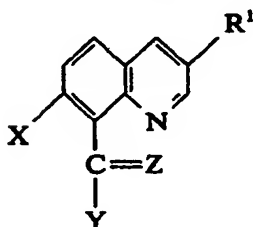
4. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünschten Pflanzen und/oder die von unerwünschtem Pflanzenwachstum freizuhaltende Fläche mit einer herbizid wirksamen Menge eines Chinolinderivats der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Chinolinderivate, Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoff enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum mittels der neuen Verbindungen.

Es ist bekannt, daß substituierte Chinoline herbizid wirksam sind (DE-A-31 08 873, DE-A-32 10 979, DE-A-32 29 175, DE-A-32 33 089).

Es wurde nun gefunden, daß Chinolinderivate der Formel I



(I)

in der

R¹ Halogen oder C₁–C₄-Alkyl,

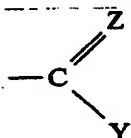
X Halogen,

Z Sauerstoff, Hydroxyimino, C₁–C₄-Alkoxyimino oder einen Hydrazonorest, der durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, Arylsulfonyl, 1,3-Oxazol-2-yl oder 1,3-Thiazol-2-yl substituiert ist, wobei die letztgenannten heterocyclischen Reste wiederum durch C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Hydroxyalkyl oder Hydroxyl substituiert sind, und

Y für den Fall, daß Z die Bedeutung von Sauerstoff besitzt, den Rest –NR²R³, in dem R² für Wasserstoff und R³ für C₁–C₄-Hydroxyalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₂–C₄-Alkenyl, das durch –C≡N oder C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, 1,3-Oxazol-2-yl oder 1,3-Thiazol-2-yl steht, oder in dem R² und R³ zusammen für C₁–C₄-Alkyliden stehen, das durch C₁–C₄-Dialkylamino, Hydroxyamino oder C₁–C₄-Alkoxyamino substituiert ist; einen Hydrazonorest, der gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁–C₄-Acy, C₂–C₆-Alkyliden, Thiocarbamoyl, C₁–C₄-Alkoxy-oxalyl, Amino-oxalyl oder Arylsulfonyl substituiert ist; C₁–C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist; oder C₃–C₈-Cycloalkenyl, das durch C₁–C₄-Dialkylamino oder C₄–C₆-Alkylenimino substituiert ist,

für den Fall, daß Z die Bedeutung von C₁–C₄-Alkoxyimino oder des oben genannten substituierten Hydrazonorest besitzt, Wasserstoff oder Halogen, und

für den Fall, daß Z die Bedeutung von Hydroxyimino besitzt, Halogen, Amino, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Alkylthio, das durch Carboxyl oder C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist, bedeuten, oder in der die Gruppe



für den Rest –C≡N[⊖]–O[⊖] oder einen fünfgliedrigen Heterocyclus steht, der neben einem Stickstoffatom noch ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, sowie eine oder zwei Doppelbindungen aufweist, und der gegebenenfalls substituiert und/oder durch weitere Carbo- oder Heterocyclen anneliert und über ein Kohlenstoffatom an den Chinolinring gebunden ist, herbizid wirksam sind.

R¹ in Formel I bedeutet z. B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor; oder Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, But-2-yl oder tert-Butyl, vorzugsweise Methyl.

X in Formel I bedeutet z. B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor.

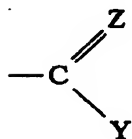
Z in Formel I bedeutet z. B. Stickstoff; Hydroxyimino; Methoxyimino, Ethoxyimino, Propoxyimino oder Butoxyimino; Methylhydrazono, Ethylhydrazono, Isopropylhydrazono, Butylhydrazono, Methoxycarbonylhydrazono, Ethoxycarbonylhydrazono, Propoxycarbonylhydrazono, tert-Butoxycarbonylhydrazono, Phenylsulfonylhydrazono, 2-Methylphenylsulfonylhydrazono, 4-Methylphenylsulfonylhydrazono, 4-Chlorphenylsulfonylhydrazono, 4-Methyl-1,3-thiazol-2-yl-hydrazono, 4-Ethyl-1,3-oxazol-2-yl-hydrazono, 4-tert-Butyl-1,3-thiazol-2-yl-hydrazono, 4-Hydroxy-1,3-oxazol-2-yl-hydrazono, 4-Hydroxyl-1,3-thiazol-2-yl-hydrazono, 4-(2-Hydroxyethyl)-1,3-thiazol-2-yl-hydrazono oder 3-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-1,3-thiazol-2-yl-hydrazono.

Die Bedeutung von Y in Formel I richtet sich nach der Bedeutung des Restes Z.

Für den Fall, daß Z die Bedeutung von Sauerstoff besitzt, bedeutet Y z. B. 2-Hydroxyethylamino, (1-Methyl-2-hydroxy)ethylamino, 3-Hydroxypropylamino, (1,1-Dimethyl-2-hydroxy)ethylamino; Methoxyamino, Ethoxyamino, Propoxyamino, Isopropoxyamino, Butoxyamino, Isobutoxyamino; 2-Cyano-2-methylethenylamino, 2-(Methoxycarbonyl)ethenylamino, 2-(Ethoxycarbonyl)-2-methylethenylamino, 3-(Ethoxycarbonyl)prop-2-en-ylamin; Phenylsulfonylamino; 2-Methylphenylsulfonylamino, 4-Methylphenylsulfonylamino, 4-Chlorphenylsulfonylamino, 1,3-Oxazol-2-ylamino; 1,3-Thiazol-2-ylamino; Dimethylaminomethylidenamino, 1-(Dimethylamino)ethylidenamino; Hydroxyaminomethylidenamino; 1-(Hydroxyamino)ethylidenamino; Methoxyaminomethylidenamino, 1-(Ethoxyamino)ethylidenamino; Hydrazino; Methoxycarbonylhydrazino, Ethoxycarbonylhydrazino, Isopropoxycarbonylhydrazino, tert-Butoxycarbonylhydrazino; Ethylidenhydrazino, Prop-2-ylidenhydrazino, 2-Methylbut-3-ylidenhydrazino; Thiocarbamoylhydrazino; Methoxyoxalylhydrazino, Ethoxyoxalylhydrazino; Amino-oxalylhydrazino; Phenylsulfonylhydrazino, 2-Methylphenylsulfonylhydrazino, 4-Methylphenylsulfonylhydrazino, 4-Chlorphenylsulfonylhydrazino; Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl; Ethoxycarbonylmethyl; 2-Dimethylaminocyclopent-1-en-1-yl, 2-Diethylaminocyclopent-1-en-1-yl, 2-Pyrrolidinocyclopent-1-en-1-yl, 2-Pyrrolidinocyclohex-1-en-1-yl oder 2-Piperidinocyclohex-1-en-1-yl.

Für den Fall, daß Z die Bedeutung von C₁–C₄-Alkoxyimino oder des oben genannten Hydrazonorests besitzt, bedeutet Y z. B. Wasserstoff, Chlor oder Brom.

Für den Fall schließlich, daß Z die Bedeutung von Hydroxyimino besitzt, bedeutet Y z. B. Chlor, Brom, Amino; Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy; Carboxymethylthio oder Ethoxycarbonylmethylthio. Die Gruppe



kann auch für den Rest $-\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ stehen oder, wie oben definiert, einen fünfgliedrigen Heterocyclus bedeuten. Dabei kann der Heterocyclus durch C_1-C_4 -Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxyl der C_1-C_4 -Alkoxy substituiert ist, C_1-C_4 -Alkoxy, Hydroxyl, Amino, C_1-C_4 -Dialkylamino, C_4-C_6 -Alkylidenimino, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Cyan substituiert und/oder durch Carbocyclen, wie Cyclopentan oder Cyclohexan, oder durch Heterocyclen, wie Tetrahydrofuran oder Tetrahydropyran, anelliert sein.

Beispielhaft seien folgende heterocyclische Reste genannt: 1,3,4-Triazol-2-yl, 5-Methyl-1,3,4-triazol-2-yl; 4,5-Dihydro-1,3-oxazol-2-yl, 4,5-Dihydro-4-methyl-1,3-oxazol-2-yl, 1,3-Oxazol-2-yl, 4,5-Dihydro-1,2-oxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-5-ethoxy-1,2-oxazol-3-yl, 5-Methoxymethyl-1,2-oxazol-3-yl, 4-Methoxycarbonyl-5-hydroxy-1,2-oxazol-3-yl, 4-Methoxycarbonyl-5-methyl-1,2-oxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-5-hydroxymethyl-1,2-oxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-5-methyl-5-methoxycarbonyl-1,2-oxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-5-methoxycarbonyl-1,2-oxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,2-oxazol-3-yl (trans), 4,5-Dihydro-4-cyano-5-amino-1,2-oxazol-3-yl, 3a,4,5,6-Tetrahydro-6a-pyrrolidino-cyclopenta[d][1,2]oxazol-3-yl, 3a,4,5,6a-Tetrahydro-furo[3,2-d][1,2]oxazol-3-yl, 3a,4,6,6a-Tetrahydro-furo[3,4-d][1,2]oxazol-3-yl, 4H-3a,5,6,7a-Tetrahydro-pyrano[3,2-d][1,2]oxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-1,3-thiazol-2-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 5-Ethyl-1,3,4-oxidiazol-2-yl, 5-Hydroxy-1,3,4-oxidiazol-2-yl, 5-Carbamoyl-1,3,4-oxidiazol-2-yl oder 3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl.

Bevorzugt sind Verbindungen in denen R^1 und X Halogen, insbesondere Chlor, Z Sauerstoff und Y den Rest $-\text{NHR}^3$, wobei R^3 für C_1-C_4 -Alkoxy, insbesondere Ethoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Carbonsäureamide und Carbonsäurehydrazide ($\text{Y} = \text{O}$, $\text{Z} = \text{NR}^2\text{R}^3$ bzw. Hydrazinorest) werden durch Umsetzung des Säurechlorids ($\text{Y} = \text{O}$, $\text{Z} = \text{Cl}$) mit den betreffenden Aminen bzw. Hydrazinen in einem inerten Lösungsmittel unter Zusatz eines säurebindenden Mittels erhalten.

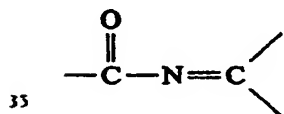
Als inerte Lösungsmittel kommen chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chlorbenzol; Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan oder Diethylen glykoldimethylether; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol in Frage. Bevorzugt sind 1,2-Dimethoxyethan und Methylenchlorid.

Als säurebindendes Mittel kommen tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin oder N,N -Dimethylaminopyridin in Betracht. Zweckmäßig verwendet man 1 bis 2 Mol säurebindendes Mittel pro Mol Säurechlorid.

In manchen Fällen kann auch ein entsprechender Überschuß der Amin- bzw. Hydrazinkomponente vorteilhaft als Säurebinder eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man Triethylamin.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei einer Temperatur von -30 bis $+80^\circ\text{C}$, vorzugsweise -10 bis $+25^\circ\text{C}$.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Säureamiden, die das Strukturelement



aufweisen ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyliden}$) besteht darin, das entsprechende freie Amid mit Amidacetal (z. B. N,N -Dimethylformamid-dimethylacetal oder N,N -Dimethylacetamid-dimethylacetal) oder Orthocarbonsäureestern (z. B. Orthoameisensäuretrimethylester oder Orthoessigsäuretriethylester) umzusetzen.

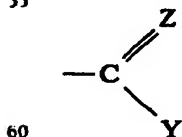
Als Lösungsmittel kommen N,N -Dimethylformamid, N,N -Dimethylacetamid sowie inerte hochsiedende Lösungsmittel (z. B. Toluol, Xylol oder Chlorbenzol) in Frage. In manchen Fällen ist es auch zweckmäßig, die Umsetzung in überschüssigem Amidacetal oder Orthocarbonsäureester durchzuführen. Der bei der Reaktion entstehende Alkohol kann im Reaktionsgemisch belassen werden oder wird vorzugsweise mittels Destillation entfernt.

Als Reaktionsgemisch wählt man zweckmäßig die Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches, die im allgemeinen bei 100 bis 150°C liegt.

Die erfindungsgemäßen Keto-Verbindungen können in an sich bekannter Weise aus dem Carbonsäureester mittels einer Grignard-Reaktion erhalten werden, wobei es überraschend ist, daß in diesem Falle die Grignard-Reaktion auf der Keto-Stufe stehen bleibt und kein tertiärer Alkohol gebildet wird.

Diejenigen erfindungsgemäßen Verbindungen, die heterocyclische Substituenten tragen, können nach an sich bekannten Methoden der Heterocyclensynthese, wie sie z. B. in R. A. Katritzky, C. W. Reese "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Band 4 und 5, Pergamon Press 1984 und A. Weissberger "Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience Publishers beschrieben sind, erhalten werden.

Für den Fall, daß die Gruppe



für den Rest $-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^{\ominus}$ steht, stellt man das Nitriloxid ausgehend vom Oxim über das Hydroxamsäurechlorid als Zwischenstufe und sich anschließender Chlorwasserstoffabspaltung her.

Die weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen (z. B. Oxime, Hydrazone oder Oximester) können ebenfalls nach an sich bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band 10/2 und 10/4 beschrieben sind, erhalten werden.

Die Chinolinderivate I weisen eine herbizide Wirkung auf und sind gegenüber Kulturpflanzen selektiv.

Die Chinolinderivate der Formel I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form

von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemittel, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstauben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Falle möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeöle, sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlорbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryl- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Ganulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.% Wirkstoff.

Die Applikation kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen, vorzugsweise im Nachaufverfahren. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,25 bis 3,0 kg/ha.

In Anbetracht des erfaßbaren Wirkungsspektrums zur Unkrautbekämpfung, der Verträglichkeit der Kulturpflanzen oder der erwünschten Beeinflussung des Wachstums derselben sowie angesichts der Vielfalt der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen je nach Substitutionsmuster in einer großen Zahl von Kulturpflanzen eingesetzt werden.

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Botanischer Name	Deutscher Name	
<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel	
<i>Ananas comosus</i>	Ananas	
<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß	55
<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel	
<i>Avena sativa</i>	Hafer	
<i>Beta vulgaris</i> spp. altissima	Zuckerrübe	
<i>Beta vulgaris</i> spp. rapa	Futterrübe	
<i>Beta vulgaris</i> spp. esculenta	Rote Rübe	60
<i>Brassica napus</i> var. napus	Raps	
<i>Brassica napus</i> var. napobrassica	Kohlrübe	
<i>Brassica napus</i> var. rapa	Weißer Rübe	
<i>Brassica rapa</i> var. silvestris	Rüben	
<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch	65
<i>Carthamus tinctorius</i>	Saffran — Färberdistel	
<i>Carya illinoensis</i>	Pekannußbaum	
<i>Citrus limon</i>	Zitrone	

	Citrus maxima	Pampelmuse
	Citrus reticulata	Mandarine
	Citrus sinensis	Apfelsine, Orange
	Coffea arabica (Coffea canephora,	Kaffee
5	Coffea liberica)	
	Cucumis melo	Melone
	Cucumis sativus	Gurke
	Cynodon dactylon	Bermudagrass
	Daucus carota	Möhre
10	Elaeis guineensis	Ölpalme
	Fragaria vesca	Erdbeere
	Glycine max	Sojabohne
	Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum,	Baumwolle
	Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium)	
15	Helianthus annuus	Sonnenblume
	Helianthus tuberosus	Topinambur
	Hevea brasiliensis	Parakautschukbaum
	Hordeum vulgare	Gerste
	Humulus lupulus	Hopfen
20	Ipomoea batatas	Süßkartoffeln
	Juglans regia	Walnußbaum
	Lactuca sativa	Kopfsalat
	Lens culinaris	Linse
	Linum usitatissimum	Faserlein
25	Lycopersicon lycopersicum	Tomate
	Malus spp.	Apfel
	Manihot esculenta	Maniok
	Medicago sativa	Luzerne
	Mentha piperita	Pfefferminze
30	Musa spp.	Obst- und Mehlbanane
	Nicotiana tabacum (N. rustica)	Tabak
	Olea europaea	Ölbaum
	Oryza sativa	Reis
	Panicum miliaceum	Rispenhirse
35	Phaseolus lunatus	Mondbohne
	Phaseolus mungo	Erdbohne
	Phaseolus vulgaris	Buschbohnen
	Pennisetum glaucum	Perl- oder Rohrkolbenhirse
	Petroselinum crispum spp. tuberosum	Wurzpetersilie
40	Picea abies	Rotfichte
	Abies alba	Weißtanne
	Pinus spp.	Kiefer
	Pisum sativum	Gartenerbse
	Prunus avium	Süßkirsche
45	Prunus domestica	Pflaume
	Prunus dulcis	Mandelbaum
	Prunus persica	Pfirsich
	Pyrus communis	Birne
	Ribes sylvestre	Rote Johannisbeere
50	Ribes uva-crispa	Stachelbeere
	Ricinus communis	Rizinus
	Saccharum officinarum	Zuckerrohr
	Secale cereale	Roggen
	Sesamum indicum	Sesam
55	Solanum tuberosum	Kartoffel
	Sorghum bicolor (s. vulgare)	Mohrenhirse
	Sorghum dochna	Zuckerhirse
	Spinacia oleracea	Spinat
	Theobroma cacao	Kakaobaum
60	Trifolium pratense	Rotklee
	Triticum aestivum	Weizen
	Vaccinium corymbosum	Kulturheidelbeere
	Vaccinium vitis-idaea	Preißelbeere
	Vicia faba	Pferdebohnen
65	Vigna sinensis (V. unguiculata)	Kuhbohne
	Vitis vinifera	Weinrebe
	Zea mays	Mais

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die neuen Chinolincarbonsäurederivate mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, N-Phenylcarbamate, Thilcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazin ne, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate und andere in Betracht.

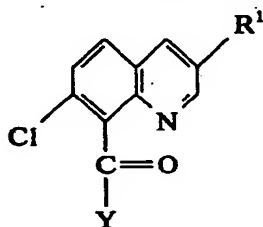
Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.


Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

25 g (0,5 mol) Hydrazinhydrat und 50 g (0,5 mol) Triethylamin wurden in 500 ml Dimethoxyethan gelöst. In die Lösung wurden unter Eiskühlung 130 g (0,5 mol) 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäurechlorid langsam eingetragen, so daß die Temperatur 20°C nicht überstieg. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und abgesaugt. Man erhielt 101,5 g (79%) 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäurehydrazid vom Schmp. 136°C (Verb. 1).

Die nachfolgenden Beispiele in Tabelle 1 wurden in analoger Weise erhalten.



Verbindung Nr.	R¹	Y	Schmp. [°C]
2	Cl	—NH—NHCOCH₃	287
3	Cl	—NH—NHCO₂C(CH₃)₃	120
4	Cl	—NH—NHCOCONH₂	205
5	Cl	—NH—NHCOCO₂C₂H₅	183
6	Cl	—NH—NHCSNH₂	230
7	Cl	—NH—NHSO₂C₆H₄CH₃ (p)	210
8	CH₃	—NH—NH₂	205
9	CH₃	—NH—NHCOCONH₂	231
10	CH₃	—NH—NHCSNH₂	220
11	CH₃	—NH—NHSO₂C₆H₄CH₃ (p)	228
12	Cl	—NH—C(CH₃)₂CH₂OH	215
13	Cl	—NH—CH(CH₃)CH₂OH	100
14	Cl	—NH—CH₂CH₂OH	179
15	CH₃	—NH—C(CH₃)₂CH₂OH	165
16	CH₃	—NH—CH(CH₃)CH₂OH	140
17	CH₃	—NH—CH₂CH₂OH	168
18	CH₃	—NH—SO₂—C₆H₅	220
19	Cl	—NH—SO₂—C₆H₅	163
20	Cl	—NH— 	260

Beispiel 21

3,7-Dichlorchinolin-8-hydroxamsäure-O-ethylester

13,0 g (50 mmol) 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäurechlorid wurden in 50 ml Dimethoxyethan suspendiert und 5,8 g (60 mmol) O-ethylhydroxylamin-hydrochlorid sowie 15 g (150 mmol) Triethylamin zugegeben. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser verrieben und abgesaugt. Man erhielt 11,0 g (77%), Schmp.: 140° C (Verb. 21).

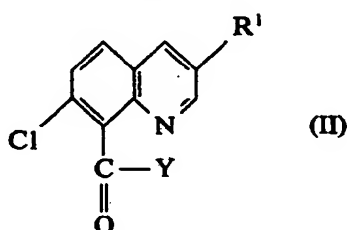
Beispiel 22

N,N-Dimethyl-N'-(7-Chlor-3-methyl-8-chinolinoyl)-formamidin

Man löste 55,1 g (0,25 mol) 7-Chlor-3-methylchinolin-8-carboxamid in 50 ml N,N-Dimethylformamid, gab 39,3 g (0,32 mol) N,N-Dimethylformamiddimethylacetal zu und erhitzte 4 Stunden unter Rückfluß. Nach Fällen auf Ether isolierte man 44,0 g (54%) farblose Kristalle, Schmp. 183 bis 185° C (Zers.) (Verbindung Nr. 22).

Die nachfolgenden Beispiele in Tabelle 2 wurden in analoger Weise erhalten.

Tabelle 2



Verbindung Nr.	R¹	Y	Schmp. [°C]
23	CH₃	—N=C(CH₃)—N(CH₃)₂	141
24	Cl	—N=C(CH₃)—N(CH₃)₂	205
25	Cl	—N=CH—N(CH₃)₂	235

Beispiel 26

N-(7-Chlor-3-methyl-8-chinolinoyl)-formamidoxim

13,8 g (50 mmol) Amidin aus Beispiel 22 suspendierte man in 50 ml Eisessig, gab 4,2 g (60 mmol) Hydroxylammoniumhydrochlorid und 5,0 g (60 mmol) Natriumacetat zu, erhitzte 5 Stunden unter Rückfluß, fällte auf Wasser und saugte ab. 6,0 g (45%), Schmp. 235—238° C (Verbindung Nr. 26).

Die entsprechende 3-Chlorchinolinverbindung wurde analog erhalten, Schmp. 220 bis 230° C (Verbindung Nr. 27).

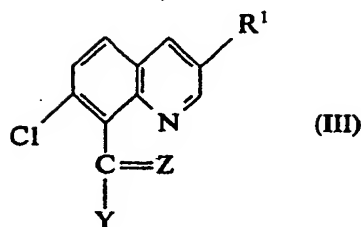
Beispiel 28

2-(7-Chlor-3-methylchinolin-8-yl)-1,3,4-oxdiazol

12,0 g (50 mmol) 7-Chlor-3-methylchinolin-8-carbonsäurehydrazid (Verbindung Nr. 8) wurden in Triethylorthoformiat 3 Stunden auf 120° C erhitzt und der entstehende Alkohol abdestilliert. Abziehen des überschüssigen Orthoesters und Anreiben mit Ether lieferte 9,4 g (77%), Schmp. 165° C (Verbindung Nr. 28).

Die Verbindungen der Tabelle 3 wurden analog erhalten.

Tabelle 3



Verbindung Nr.	R¹	$\begin{array}{c} -C=Z \\ \\ Y \end{array}$	Schmp. [°C]
29	CH ₃		150
30	Cl		218
31	Cl		131

Beispiel 32

5-(3,7-Dichlorchinolin-8-yl)-1,3,4-oxdiazol-2-carboxamid

26,0 g (80 mmol) von Verbindung Nr. 4 rührte man 6 Stunden bei 130°C in 100 g Polyphosphorsäure. Danach rührte man in Wasser ein und ließ über Nacht auskristallisieren. 16,3 g (66%), Schmp. 220°C (Zers.) (Verbindung Nr. 31).

Beispiel 33

5-(3,7-Dichlorchinolin-8-yl)-1,3,4-oxdiazol-2-on

12,8 g (50 mmol) 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäurehydrazid (Verbindung Nr. 1) wurden in 100 ml Dimethoxyethan suspendiert, 7,9 g (100 mmol) Pyridin zugegeben und danach Phosgen über einen Zeitraum von 4 Stunden bei 25°C abgeleitet. Nach Entfernen von überschüssigem Phosgen und Lösungsmittel rührte man in Wasser ein, und saugte ab: 8,7 g (62%), Schmp.: 87°C (Verbindung Nr. 33).

Analog gewann man das 3-Methylderivat. Schmp.: 232°C (Verbindung Nr. 34).

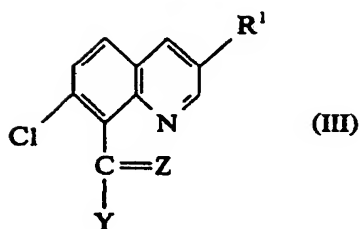
Beispiel 35

4,5-Dihydro-2-(3,7-dichlorchinolin-8-yl)-oxazol

20,9 g (80 mmol) Verbindung Nr. 14 wurden in 50 ml Thionylchlorid 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man fällte auf Eis und gewann 18,3 g (86%), Schmp.: 145°C (Verbindung Nr. 35).

Analog wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 4



Verbindung Nr.	R¹	$\begin{array}{c} \text{---C=Z} \\ \\ \text{Y} \end{array}$	Schmp. [°C]
36	Cl		150
37	CH₃		218
38	CH₃		220

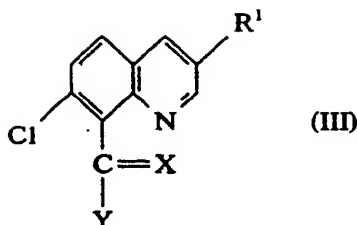
Beispiel 39

3-(7-Chlor-3-methylchinolin-8-yl)-1,2,4-triazol

13,8 g (50 mmol) Verbindung Nr. 21 wurden mit 3,0 (60 mmol) Hydrazinhydrat in 50 ml Eisessig 4 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Fällen auf Wasser und Absaugen isolierte man 9,5 g (78%), Schmp. 274–276°C (Verbindung Nr. 39).

In analoger Weise stellte man die Verbindung der Tabelle 5 dar.

Tabelle 5



Verbindung Nr.	R ¹	$\begin{array}{c} -C=X \\ \\ Y \end{array}$	Schmp. [°C]
40	Cl		280
41	Cl		218
42	Cl		125
43	CH ₃		145
44	CH ₃		238

Beispiel 45

3,7-Dichlorchinolin-8-hydroxamsäurechlorid-hydrochlorid

In eine Suspension von 48,2 g (0,2 mol) 3,7-Dichlorchinolin-8-aldoxim in Chloroform leitete man 3 Stunden bei 40° C Chlor ein, saugte ab, wusch mit Ether und trocknete: 59,3 g (95%), Schmp.: > 300° C (Verb. Nr. 45).

Analog wurde erhalten:

3,7-Dichlorchinolin-8-hydroxamsäure-bromid-hydrobromid (Verb. Nr. 46).

Beispiel 47

3,7-Dichlorchinolin-8-nitriloxid

15,6 g (50 mmol) der Verbindung Nr. 45 wurden in 100 ml 10%ige Natriumcarbonat-Lösung eingerührt, 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und abgesaugt: 108 g (90%), Schmp.: 185° C (Verb. Nr. 47).

Das Nitriloxid ist in analoger Weise auch aus Verbindung Nr. 46 zugänglich.

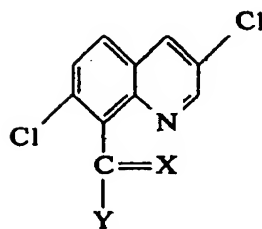
Beispiel 48

3-(3',7'-Dichlorchinolin-8'-yl)-1,2-oxazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester

12,0 g (50 mmol) 3,7-Dichlorchinolin-8-nitriloxid (Verb. Nr. 47) wurden in 100 ml Dimethoxyethan suspendiert, 8,50 g (60 ml) Acetylendicarbonsäuredimethylester zugegeben und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Fällen auf Wasser, Absaugen und Trocknen erhielt man 17,8 g (93%), Schmp.: 135° C (Verb. Nr. 48).

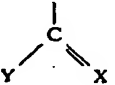
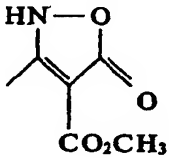
In analoger Weise erhielt man die in der Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 6



Verbindung Nr.		Schmp. [°C]
49		145
50		105
51		229
52		135
53		135
54		125
55		164
56		78
57		200

Fortsetzung

Verbindung Nr.		Schmp. [°C]
58		180

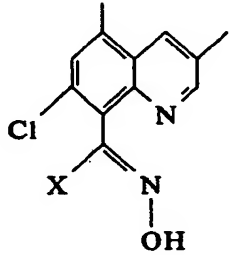
Beispiel 59

3,7-Dichlorchinolin-8-hydroxamsäure-(carboxymethylthio)ester

12,0 g (50 mmol) 3,7-Dichlorchinolin-8-nitriloxid (Verb. Nr. 47) wurden in 100 ml Dimethoxyethan suspendiert und 5,6 g (60 mmol) Mercaptoessigsäure zugefügt. Nach 6stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Lösungsmittel befreit, mit Wasser versetzt und abgesaugt. 13,5 g (81%), Schmp.: 174°C (Verb. Nr. 59).

Analog wurden die in der Tabelle 7 aufgeführten Verbindungen erhalten.

Tabelle 7

		
Verbindung	X	Schmp. [°C]
60	NH ₂	112
61	OCH ₃	130

Beispiel 62

3,7-Dichlor-8-propionylchinolin

Die Lösung eines Grignard-Reagenzes, hergestellt aus 7,2 g (60 mmol) Ethylbromid und 1,6 g (60 mmol) Magnesium-Spänen in 30 ml abs. Tetrahydrofuran, wurde bei -70°C zu einer Suspension von 6,4 g (25 mmol) 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäuremethylester in 25 ml abs. Tetrahydrofuran getropft, und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Danach goß man auf Eis, säuerte mit 10% Salzsäure an, saugte ab und trocknete 4,5 g (71%), Schmp.: 108—110°C (Verb. Nr. 62).

Analog wurde 7-Chlor-3-methyl-8-propionylchinolin (Verb. Nr. 63) erhalten.

Beispiel 64

3-(7'-Chlor-3'-methylchinolin-8'-yl)propan-3-oncarbonsäureethylester

70,8 g (0,3 mol) 7-Chlor-3-methylchinolin-8-carbonsäuremethylester wurden in 150 ml Essigester suspendiert, 16 g 80% Natriumhydrid zugegeben und das Gemisch 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Fällen auf Eis und Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde abgesaugt und getrocknet, 51 g (58%), Schmp.: 143—145°C (Verb. Nr. 64).

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der substituierten Chinolin-8-carbonsäureamide der Formel I auf das Wachstum der Testpflanzen wurde durch folgende Gewächshausversuche gezeigt.

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 3% Humus als Substrat. Bei Soja wurde etwas Torfmull zugesetzt, um einen besseren Stand zu erzielen. Die Samen und Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Voraufbehandlung wurden die Wirkstoffe unmittelbar danach auf die Erdoberfläche aufgebracht. Sie wurden hierbei in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Die Aufwandmengen betrugen 0,5 und 2,0 kg Wirkstoff/ha. Nach dem Aufbringen der Mittel wurden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach deckte man die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben ab, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkte ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Zum Zweck der Nachaufbehandlung zog man die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm an und behandelte sie danach. Es wurden direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt, oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen. Die Aufwandmengen für die Nachaufbehandlung variierten je nach Wirkstoff, sie betrugen 2,0 und 3,0 kg Wirkstoff/ha. Eine Abdeckung unterblieb bei der Nachaufbehandlung.

Die Versuchsgefäße wurden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 36°C) und für solche gemäßigter Klimate 10 bis 20°C bevorzugt wurden. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen ausgewertet.

In den Versuchen verwendete man folgende Pflanzenarten:

	Lateinischer Name	Deutscher Name
20	<i>Avena sativa</i>	Hafer
	<i>Cassia tora</i>	—
	<i>Centaurea cyanus</i>	Kornblume
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	Hühnerhirse
	<i>Galium aparine</i>	Klettenlabkraut
25	<i>Glycine max</i>	Sojabohnen
	<i>Ipomoea</i> spp.	Prunkwindearten
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Veronica</i> spp.	Ehrenpreisarten
	<i>Zea mays</i>	Mais

Bei Nachaufapplikation von 3,0 kg Wirkstoff/ha übertrafen beispielsweise die Verbindungen 1 und 7 in ihrer herbiziden Wirkung gegen dikotyle unerwünschte Pflanzen den bekannten Wirkstoff A (Beispiel 34 aus EP-PS-60 429) deutlich.

Die Verbindungen 4 und 10 eigneten sich zur Bekämpfung von *Galium aparine* im Nachaufverfahren mit 3,0 kg Wirkstoff/ha ohne der Kulturpflanze Hafer Schäden zuzufügen.

Verbindung 7 wurde im Nachaufverfahren zur Bekämpfung von ausgewählten dikotylen und monokotylen Pflanzen eingesetzt. Bei 2,0 kg Wirkstoff/ha wurden weder Soja- noch Reiskulturen nennenswert beeinträchtigt und *Echinochloa crus-galli* und *Cassia tora* hervorragend bekämpft.

Im Voraufverfahren zeigte die Verbindung 1 bei 0,5 kg Wirkstoff/ha und die Verbindung 7 bei 2,0 kg Wirkstoff/ha starke herbizide Eigenschaften gegenüber dikotylen, unerwünschten Pflanzen. Die Kulturpflanze Mais wurde nicht geschädigt.

Auch bei Voraufapplikation eignete sich Verbindung 7 zur Bekämpfung von Schadpflanzen, wie *Echinochloa crus-galli* und *Ipomoea*, wobei die Sojapflanzen unbeeinflusst blieben.